

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-302617

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

序内整理番号 F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

D

4/04

A

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-114682

(22) 出願日

平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 河合 潤

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電

装株式会社内

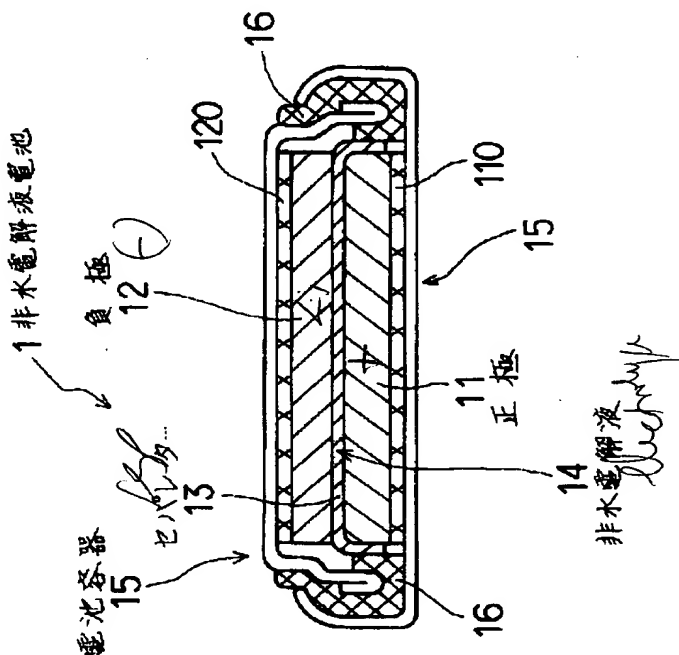
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れたサイクル特性を有し、低コストで、かつ長寿命である非水電解液電池及びその製造方法を提供しようとする。

【構成】 リチウムを吸蔵、放出できる正極11と、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電体の少なくとも一種からなる負極12と、セパレーター13と、非水電解液14と、電池容器15とを有する。上記負極12はその表面に例えばフッ化リチウムを含有する被膜を有する。非水電解液電池を製造するに当たり、上記負極12において、その表面を水と反応させ、次いでフッ化水素と反応させることにより、フッ化リチウムを含有する被膜を該表面に形成する。



## 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電体の少なくとも一種からなる負極と、セパレーターと、非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液電池において、上記負極はその表面に被膜を有することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 請求項1において、上記被膜はリチウム化合物を含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記被膜はフッ化リチウムを含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項4】 請求項1、2又は3において、上記非水電解液は、水との反応によりフッ化水素を生成する支持電解質と水とを含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項5】 請求項4において、上記支持電解質は  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  のグループから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項6】 請求項1、2又は3において、上記非水電解液は、フッ化水素を含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項7】 請求項1～5又は6において、上記被膜は厚さが10nm～1μmであることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項8】 リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属又はリチウム合金からなる負極と、セパレーターと、非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液電池を製造するに当り、上記負極において、その表面を水と反応させ、次いでフッ化水素と反応させることにより、フッ化リチウムを含有する被膜を該表面に形成することを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

【請求項9】 請求項8において、上記水との反応は、水を含有する液体または気体と上記負極とを接触させることにより行うことを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

【請求項10】 請求項9において、上記液体及び気体に含有される水の濃度を10ppm～3000ppmの範囲とすることを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

【請求項11】 請求項8、9又は10において、水との反応によりフッ化水素を生成する支持電解質と非水電解液中との水とを反応させ、フッ化水素を非水電解液中に生成させた後、上記負極と該非水電解液とを接触させて、フッ化水素と反応させることを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

【請求項12】 請求項8、9又は10において、上記

## 2

フッ化水素との反応は、フッ化水素を含有する液体または気体と上記負極とを接触させることにより行うことを特徴とする非水電解液電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充電により再利用可能な、非水電解液電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 エネルギー及び環境問題等を背景に、電力をより有効に活用する技術が必要とされている。上述の目的のためには、優れた電気の貯蔵手段が必要であり、この場合の貯蔵手段としては、高性能の蓄電池を用いることが最適である。なお、高性能の蓄電池とは、より軽い電池、より小さい体積の電池が、より大きな容量をもつことである。

【0003】 一方、従来、リチウム等の吸蔵が可能である正極及び負極を使用した非水電解液電池が、小型電子機器等の電源として活用されている。上記非水電解液電池は小型化が容易で、高エネルギー密度を有するという長所がある。このため、上記非水電解液電池を二次電池化したものは、上述の高性能蓄電池として最適である。

## 【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記非水電解液電池には以下の問題点がある。即ち、上記非水電解液電池は充電と放電とを繰り返すことにより、負極表面にリチウム金属及び化合物のデンドライトが析出する。上記リチウム金属及び化合物の析出に伴って、負極表面の電気的性質が変化し、非水電解液電池のサイクル特性が悪化する。また、上記リチウム金属及び化合物は時間の経過とともに負極表面で大きく成長し、最終的にはセパレータを貫通し、正極と負極との間をショートさせる。上記ショートの発生により非水電解液電池は使用不能となってしまう。また、安全性の面からも問題になる。このため、上記非水電解液電池は比較的短寿命である。

【0005】 また、上記非水電解液電池はリチウムを使用している。リチウムは水と反応し易いため、従来、非水電解液電池を組付けるに先立って、各部品への水分の付着を完全に防止する必要があるとされている。このため、各部品の製造にあたっては、乾燥工程を設け、また、上記部品の組み立てに当たっては、ドライボックス内等において行う必要があった。従って、上記非水電解液電池は製造コストが高くなる。本発明は、かかる問題点に鑑み、優れたサイクル特性を有し、低コストで、かつ長寿命である非水電解液電池及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題の解決手段】 本発明は、リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属、リチウム合金、リチウムを吸蔵、放出できる物質又は導電体の少なくとも一種から

## 3

なる負極と、セパレーターと、非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液電池において、上記負極はその表面に被膜を有することを特徴とする非水電解液電池にある。

【0007】次に、上記非水電解液電池の負極としては、リチウム金属、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Zn}$ 、 $\text{Li}-\text{Pd}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 等のリチウム合金、カーボン、ポリアセレン等のリチウムを吸蔵、放出できる物質、又はニッケル、ステンレス、チタン等の導電体を使用することが好ましい。また、上記正極としては、正極活物質と導電体と接着剤とを混合し、該混合物をプレス成形したものを使用することが好ましい。上記正極活物質としては、例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、カルコゲン化合物を使用する。

【0008】次に、上記非水電解液の有機溶媒としては、PC（プロピレンカーボネート）とDME（1,2-ジメトキシエタン）、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン等のグループより選ばれる一種または二種以上の混合物を使用する。また、上記セパレーターとしては、例えばポリプロピレン製の多孔質フィルム、ポリエチレン製の多孔質フィルム、又はこれらの不織布及び固体電解質膜を使用する。

【0009】次に、上記非水電解液電池の構造としては、正極、負極、セパレーターを、例えば積層状、スパイラル状、折り畳み状とする。また、非水電解液電池の形状は、例えば平型、角型、円筒型等とする。

【0010】次に、上記被膜はリチウム化合物を含有していることが好ましい。上記リチウム化合物としては、フッ化リチウム、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム等がある。上記リチウム化合物はイオン性が強く、リチウムイオン及びリチウム原子を透過し易い。このため、上記被膜を通してリチウム吸蔵、放出が行われ、負極表面上でのリチウム金属及び化合物のデンドライトの析出を抑制することができる。より好ましくは、上記被膜はフッ化リチウムを含有していることである。上記フッ化リチウムを含有する被膜によって、充電時における負極でのリチウム金属の析出状態を均一にすることができる。これにより、負極におけるデンドライトの析出を防止することができる。

【0011】次に、上記非水電解液は、水との反応によりフッ化水素を生成する支持電解質と水とを含有していることが好ましい。上記支持電解質としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ のグループから選ばれる1種又は2種以上を使用する。

【0012】上記支持電解質は水と反応してフッ化水素を生成する。このため、本発明の非水電解液電池は、従来品ほど厳密に水分が除去されていなくともよい。むしろ一定量の水分を含有していることが好ましい。なお、

## 4

非水電解液の導電性が低下しないこと、また水との反応性が優れているという点から、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ を上記支持電解質として使用することが特に好ましい。

【0013】また、上記非水電解液として、フッ化水素を所定量含有している非水電解液を使用することもできる。上記非水電解液は、上述の支持電解質以外の、他の支持電解質を含有していてもよい。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 等が使用できる。これらの支持電解質は、水との反応によりフッ化水素を生成するものではないが、導電性に優れ、非水電解液中のフッ化水素との反応性が低く安定であるという点より好ましい。

【0014】上記非水電解液は3100ppm以下のフッ化水素を含有していることが好ましい。上記フッ化水素の含有量が3100ppmよりも多い場合には、過剰のフッ化水素が、正極及び非水電解液等を分解するおそれがある。そのため、非水電解液電池の寿命が短くなってしまう。また、上記非水電解液は10ppm以上のフッ化水素を含有していることが好ましい。上記フッ化水素の含有量が10ppmより少ない場合には、負極に皮膜が生成しないおそれがある。なお、上記フッ化水素の含有量は、より好ましくは、下限が500ppm、上限が2600ppmである。更に好ましくは、下限が1200ppm、上限が2000ppmである。

【0015】次に、上記被膜は厚さが10nm～1μmであることが好ましい。上記厚さが10nmよりも薄い場合には、非水電解液電池の放電時に負極の表面から被膜が剥離するおそれがある。一方、1μmよりも厚い場合には、リチウムイオン又はリチウム原子の透過の効率を低下させるおそれがある。なお、上記リチウム被膜の厚さは、より好ましくは、上限が500nm、下限が50nmである。

【0016】次に、本発明の非水電解液電池の製造方法としては、リチウムを吸蔵、放出できる正極と、リチウム金属又はリチウム合金からなる負極と、セパレーターと、非水電解液と、電池容器とを有する非水電解液電池を製造するに当たり、上記負極において、その表面を水と反応させ、次いでフッ化水素と反応させることにより、フッ化リチウムを含有する被膜を負極表面に形成することを特徴とする非水電解液電池の製造方法がある。

【0017】次に、上記水との反応は、水を含有する液体または気体と上記負極とを接触させることにより行うことが好ましい。即ち、上記負極を構成する物質との反応性が弱い液体または気体に、一定量の水分を加え所望の水分濃度とし、これらの液体または気体に、上記負極を接触させることにより水との反応を行う。

【0018】上記液体としては、PC（プロピレンカーボネート）とDME（1,2-ジメトキシエタン）、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、テトラヒ

ドロフラン、ジオキソラン、ジメチルスルホキサイド、ジエチルエーテル等の有機溶媒を1種または2種以上混合したものを用いる。上記気体としては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、乾燥空気等のリチウム金属と反応しない気体を使用する。この場合には、負極に効率よく被膜を形成させることができる。

【0019】また、上記液体として非水電解液を使用することもできる。即ち、非水電解液中に予め水を含有させておく。この場合には、上記非水電解液を使用し、非水電解液電池を組付けることによって、自然と負極が水と反応する。また、非水電解液電池の組付けに当たって、各部品の乾燥工程を簡略化する方法がある。これにより、各部品に付着した水が、組付けによって自然と負極と接触し、反応することができる。この場合には、製造コストを低くすることができる。

【0020】次に、上記液体及び気体における水の濃度は10ppm~3000ppmであることが好ましい。濃度が10ppmよりも薄い場合には、負極との反応が充分発生せず、薄い被膜しか生成しないおそれがある。一方、3000ppmよりも濃度が濃い場合には、被膜が厚すぎるおそれがある。なお、上記水分の濃度は、より好ましくは、上限が1500ppm、下限が10ppmである。

【0021】次に、上記フッ化水素との反応は、水との反応によりフッ化水素を生成する支持電解質と非水電解液中との水とを反応させ、フッ化水素を非水電解液中に生成させた後、上記負極と該非水電解液とを接触させて、フッ化水素と反応させることが好ましい。この場合には、上記非水電解液を使用し、非水電解液電池を組付けることによって、自然と負極が生成したフッ化水素と反応する。このため、非水電解液電池の製造の製造工程が簡略となる。また、電池内部に水分が残留していることによって、フッ化水素の生成が促進され、負極に被膜が形成される。よって、電池の製造工程における各部品の乾燥を従来より簡略化することができ、製造コストを低くすることができる。

【0022】なお、上記分解によりフッ化水素を生成する支持電解質としては、前述した $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ のグループから選ばれる1種又は2種以上を使用する。これにより、前述と同様の効果を得ることができる。

【0023】次に、上記フッ化水素との反応は、フッ化水素を含有する液体または気体と上記負極とを接触させることにより行うことが好ましい。上記液体または気体としては、前述した水との反応の際に使用したものと同様の物質を使用する。また、フッ化水素を直接、非水電解液の中に含有させてもよい。この場合には、上記同様組付けによって、負極とフッ化水素が自然に接触し、被

膜が形成される。

#### 【0024】

【作用及び効果】本発明の非水電解液電池においては、負極にフッ化リチウム等の被膜が形成されている。これにより、上記被膜によって、負極でのデンドライトの析出を防止することができる。従って、デンドライトの析出に伴う、非水電解液電池のサイクル特性の悪化を防止し、長寿命の非水電解液電池を得ることができる。従って、サイクル特性に優れた、長寿命の電池を得ることができる。

【0025】また、本発明の非水電解液電池において、上記負極の被膜は、水及びフッ化水素との反応によって形成されている。そのため、本発明は電池内に微量の水分が残存していてもよく、従来のごとく、水分完全除去のための設備等を必要としない。これにより、上記非水電解液電池は組付けが容易であると共に製造コストも低い。また、上述の製造方法によれば、上記のごとき優れた非水電解液電池を得ることができる。

【0026】上記のごとく、本発明によれば、優れたサイクル特性を有し、低コストで、かつ長寿命である非水電解液電池及びその製造方法を提供することができる。

#### 【0027】

##### 【実施例】

##### 実施例1

本発明の実施例にかかる非水電解液電池につき、図1及び図4を用いて説明する。図1に示すごとく、本例の非水電解液電池1は、正極11と、負極12と、セパレーター13と、非水電解液14と、ボタン型電池容器15とを有する。上記負極12はその表面にフッ化リチウムを含有する被膜を有している。上記正極11としては、活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、導電体としてグラファイト、接着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を使用し、これらをプレスによって所望形状に成形したものを使用する。上記負極12としては、リチウム金属を使用する。

【0028】次に、非水電解液14としては、体積において等量ずつ混合したPC（プロピレンカーボネート）とDME（1,2-ジメトキシエタン）の混合液に、濃度1mol/リットルにて $\text{LiPF}_6$ を含有させた溶液を使用する。

【0029】上記セパレーター13はポリプロピレン製の多孔質フィルムよりなる。また、正極側集電体110にはアルミニウム板、負極側集電体120にはニッケル板を使用する。電池容器15は、正極缶と負極缶と両者を固定するためのポリプロピレン製のガasket16からなる。正極缶及び負極缶は共にステンレス鋼（SUS304）よりなる。

【0030】次に、上記負極における被膜は、負極表面を水と反応させ、次いでフッ化水素と反応させることにより生成する。なお、上記負極と水とを反応させるに当

たつては電池の組付けにあたって、各部品の乾燥工程を簡略化しておくことにより、電池内部に水が自然と含有されるようにする。また、上記負極とフッ化水素とを反応させるに当たっては、非水電解液中に水と反応することによりフッ化水素を生成する支持電解質と水とを含有させておく。なお、上記支持電解質とは前述したLiPF<sub>6</sub>である。

【0031】次に、本例における作用効果につき説明する。本例の非水電解液電池においては、負極はリチウム金属よりなり、その表面にフッ化リチウムを含有する被膜が形成されている。従って、充電時には負極の表面に均質なリチウムを析出させることができる。このため、リチウム金属及び化合物のデンドライトの生成が防止できる。

【0032】次に、上記フッ化リチウムの被膜は以下の様にして生成する。まず、リチウム金属は空气中において自然酸化され、その表面に水酸化リチウム及び酸化リチウムの被膜が形成されている。そして、上記リチウム金属よりなる負極に水を接触させることにより、図4に示す(1)の反応が生じる。なお、水酸化リチウムは水とは反応しない。よって、負極の表面の酸化リチウムは水酸化リチウムの被膜に変化する。

【0033】一方、非水電解液には特定量のLiPF<sub>6</sub>が含有されている。このため、図4に示す(2)、

(3)の反応が非水電解液内において発生し、非水電解液内にフッ化水素が生成する。よって、上記負極と上述の非水電解液とは電池内において、図4に示す(4)の反応が発生し、負極表面にフッ化リチウムの被膜が生成する。

【0034】よって、本例の負極は、まず水と反応することによって、その表面に水酸化リチウムを形成し、更にその水酸化リチウムからフッ化リチウムの被膜を生成する。また、非水電解液内には水と反応することによって、フッ化水素を生成する支持電解質が含有されている。

【0035】このため、本例においては、電池組付け前に電池内に微量の水が残存していてもよい。従来のごとく、水の完全除去のための設備等を必要としない。よって、製造が容易であると共に、製造コストを低くすることができる。上記のごとく、本発明によれば、優れたサイクル特性を有し、低コストで、かつ長寿命である非水電解液電池及びその製造方法を提供することができる。

#### 【0036】実施例2

本例は実施例1と同様の非水電解液電池を使用した試料と比較例とを用いてサイクル特性を評価するものである。上記サイクル特性の評価に当たっては、図2に示すごとく、放電容量とサイクル数の関係について測定することにより行う。まず、上記サイクル数は以下の条件において測定する。即ち、電流密度2mA/cm<sup>2</sup>、電圧4.1Vの定電流、定電圧充電を5時間、その後電流密

度2mA/cm<sup>2</sup>で電圧2.0V迄の定電流放電を1サイクルとして、連続的に上記サイクルを繰り返す。放電容量は、電圧4.1Vから2.0V迄の放電に要した時間と、放電電流の積によって放電にかかる電荷の総量を求め、これを正極の単位活物質重量当たりの容量に換算して測定する。

【0037】次に、本例の試料と比較例について説明する。まず本例の試料1~3及び比較例は、負極を除いて、実施例1と同様の構成の非水電解液電池である。試料1~3における負極は以下の条件によって、水及びフッ化水素と反応させ、その表面にフッ化リチウムを有する被膜を形成させる。

【0038】まず、PCとDMEを体積において等量づつ混合した混合液に所定量の水を加え溶液(A)とする。上記溶液(A)にリチウム金属よりなる負極を72時間浸漬する。次に、上記同様の混合液に濃度1mol/リットルにてLiPF<sub>6</sub>を含有させ、更に所定量の水を加え溶液(B)とする。そして、上記溶液(B)を6.6時間放置し、溶液(B)内にフッ化水素を生成させる。次いで、溶液(B)に上記負極を47時間浸漬する。

【0039】そして、溶液(A)の水分濃度は、試料1が800ppm、試料2が20ppm、試料3が400ppmである。溶液(B)の水分濃度は、試料1が400ppm、試料2が800ppm、試料3が400ppmである。また、溶液(B)において生成したフッ化水素濃度は、試料1が960ppm、試料2が1750ppm、試料3が960ppmである。なお、比較例は水ともフッ化水素とも反応していないリチウム金属よりなる負極を使用する。

【0040】次に、上記測定結果を図2にと共に示す。即ち、負極表面にフッ化リチウムを有する被膜を形成していない比較例は、65サイクルで放電容量の急速な低下がみられる。しかし、本例にかかる試料1~3については、上記のごとき放電容量の低下はみられない。

【0041】また、次に上記試料の負極表面における被膜の膜厚について説明する。上記膜厚は、該負極表面をアルゴンイオンスパッタを併用したXPS分析による深さ方向の組成分析から求めることができる。上記試料の負極表面は、いずれもXPS分析のケミカルシフトよりフッ化リチウムが形成していることが確認され、それぞれの膜厚は、試料1が350nm、試料2が200nm、試料3が100nmであった。

【0042】よって、負極表面を水と反応させ、次いでフッ化水素と反応させることにより、フッ化リチウムよりなる被膜が生成すること、また反応させる水分濃度及びフッ化水素濃度により、被膜の厚さが変化することが判る。また、被膜が非水電解液電池の放電容量をより長期間高い状態に維持し、サイクル特性を向上させること、また、その向上の度合いは被膜の厚みに依存するこ

とが判る。

### 【0043】実施例3

本例は実施例2における試料1～3の非水電解液電池において、その非水電解液中に一定量の水を加えた場合のサイクル特性を評価するものである。また、上記サイクル特性の評価については、図3に示すごとく、実施例2と同様に、放電容量とサイクル数との関係について測定することにより行う。

【0044】まず、本例の試料について説明する。試料4～6はそれぞれ、非水電解液として、体積において等量づつ混合したPCとDMEの混合液に、濃度1mol/lのリットルにて $\text{LiPF}_6$ と400ppmの水を含有させた溶液を使用する。そして、電解液以外の点について、試料1と同様の構成を有するのが試料4、試料2と同様なのが試料5、試料3と同様なのが試料6である。

【0045】次に、上記測定結果を図3にと共に示す。即ち、負極にフッ化リチウムを含む被膜を形成させ、非

水電解液中に水を含有させることによって、非水電解液電池のサイクル特性を向上させることが判る。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における非水電解液電池の断面図。

【図2】実施例2における放電容量とサイクル数との関係を表す線図。

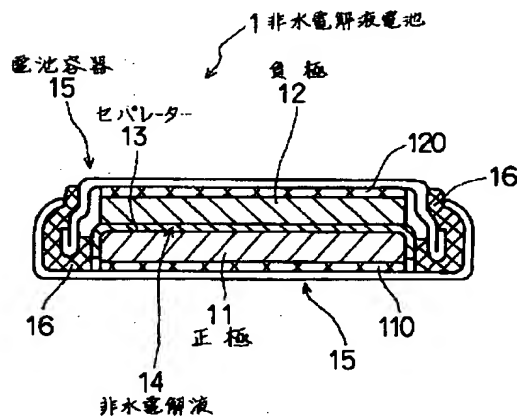
【図3】実施例3における放電容量とサイクル数との関係を表す線図。

【図4】実施例1におけるフッ化リチウム被膜の生成に関する反応の説明図。

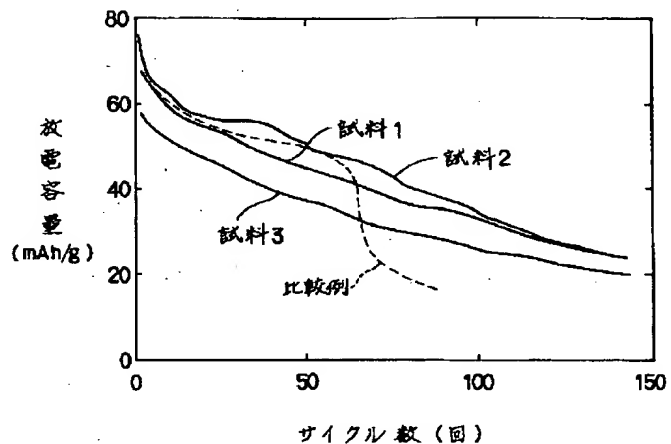
### 【符号の説明】

1...非水電解液電池、  
11...正極、  
12...負極、  
13...セパレーター、  
14...非水電解液、  
15...電池容器、

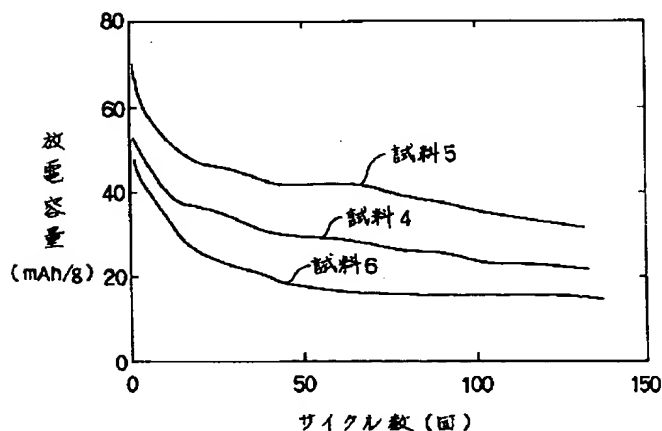
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

